

CLIPPEDIMAGE= JP407058439A

PAT-NO: JP407058439A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07058439 A

TITLE: ELECTRIC CIRCUIT SUBSTRATE AND MANUFACTURE

PUBN-DATE: March 3, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONISHI, YASUSHI

NARUSE, TSUTOMU

NATSUME, KOYO

SAJI, KAZUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AICA KOGYO CO LTD

N/A

AICHI PREF GOV

N/A

APPL-NO: JP05228142

APPL-DATE: August 19, 1993

INT-CL\_(IPC): H05K003/18; C25D005/02 ; C25D007/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable the manufacturing process of a metallic circuit substrate

without using a metallic foil stucked substrate as well as eliminating the etching step and resist removing step to be devised by a method wherein a

conductive high polymer pattern is formed using a photoreactive oxidizing

polymer catalyst to be electroplated.

CONSTITUTION: When the surface of an insulating substrate material thereto a photoreactive polymer catalyst such as iron chloride (III), etc., is applied is irradiated with light through a mask pattern and then brought into contact with the vapor or solution of a monomer of conductive high moleculars e.g. pyrrole, the conductive high molecules are polymerized at the part shielded from the light. Next, the end of this conductive high molecular pattern is coated with silver paste to be connected to an electrode. Furthermore, when a part of this silver paste is immersed in the solution to be metal-plated, the metal is to be slowly deposited from the conductive high molecular pattern near the electrode gradually growing to the whole body so that a metallic circuit may be formed on the conductive high molecular pattern.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

- Deposit substrate
- Expose
- polymerize it.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-58439

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	3/18	C	7511-4E	
C 2 5 D	5/02			
	7/00	J		

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-228142

(22) 出願日 平成5年(1993)8月19日

(71) 出願人 000100698  
アイカ工業株式会社  
愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19号

(71) 出願人 000116622  
愛知県  
愛知県名古屋市中区三の丸3丁目1番2号

(72) 発明者 大西 保志  
愛知県刈谷市一ツ木町西新割(番地なし)  
愛知県工業技術センター内

(72) 発明者 成瀬 勉  
愛知県刈谷市一ツ木町西新割(番地なし)  
愛知県工業技術センター内

(74) 代理人 藤井 栄磨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気回路基板とその製法

(57) 【要約】

【目的】 光反応性を持つ酸化重合触媒を用いて導電性高分子のパターンを作製し、このパターン部分に電気めっきすることにより、金属箔貼付基板を用いず、エッチング工程やレジストの除去工程を必要としない金属回路基板の製造プロセスを可能にする。

【構成】 塩化鉄(III)などの光反応性重合触媒を施した絶縁性基板材料表面に、マスクパターンを通して光照射した後、ピロールなどの導電性高分子のモノマーの蒸気または溶液と接触させると、光の遮られた部分に導電性高分子が重合生成する。この導電性高分子パターンの末端を銀ペーストなどで被覆し、銀ペースト部を電極と接続する。これを電解めっき液中に銀ペースト部の一部も液中になるように入れ、金属めっきすると電極に近い導電性高分子パターン部分から徐々に金属が析出し、次第に全体に成長していき、導電性高分子パターン上に金属回路が形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の光反応性触媒含有層を介し形成された導電性ポリマーからなる回路パターン上に電気めっきによる金属膜が形成されていることを特徴とする電気回路基板。

【請求項2】 下記a)～c)の工程からなる電気回路基板の製法。

a) 基板上に光反応性触媒含有層を作製する工程、

b) 該光反応性触媒含有層に導電性ポリマーの回路パターンを形成する工程、

c) 該回路パターン上に電気めっき液から金属膜を電気めっきする工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気回路基板の製造、特に印刷配線基板などの電気回路基板におけるメタライゼーションに有効なプロセス、及び該プロセスにより作られる新規電気回路基板に関するものである。具体的には、本発明は、予め金属を貼付けた基板のエッチングによって金属回路を製造する操作を必要とせず、必要部分に直接電気めっきで金属回路パターンを作製するために、光反応性重合触媒を用いた導電性高分子のパターン化方法を適用するというものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の印刷配線基板などの電気回路は①銅、金、酸化スズなどの導電性材料で被覆された絶縁性基板に、②感光性樹脂などのフォトレジスト材を塗りつけ、③所望のパターンのマスクをかけて紫外線などを照射して、④フォトレジスト剤を硬化させ、⑤未硬化部分を取りのぞいたのち、⑥化学エッチングなどによって、不要な銅箔部分を除去し電気回路を形成しており、工程が非常に複雑である。しかもレジストの除去や大部分の金属を溶解除去するなど資源やエネルギーを無駄に消費する工程があるという欠点がある。

【0003】この点を改良したスルーホールめっき印刷配線板の製造法の1つであるフルアディティブ法は、金属箔を張り付けた基板を用いず、無電解めっきによって銅などの金属回路を作製するものであり、この方法ではエッチング工程が省略できるが、無電解めっき液の管理や作業環境など問題があり、主たるプリント基板の製造方法の位置を占めるに至っていない。

【0004】一方、従来の金属に代わる導電体として、導電性高分子が注目されるようになり、種々の導電性高分子が合成され検討されているが、不溶不融性のため加工性に問題があり、用途が限られていた。

【0005】この点を改良するために、本発明者の一部は、導電性高分子パターンの作製方法を提供している(特願平4-69647)。この方法は、導電性高分子のモノマーの重合能力が光の照射により変化する触媒の性質を利用して導電性高分子のパターンを作製するもの

であり、具体的には塩化鉄(III)などのピロールの酸化重合触媒となり、かつ光で還元され酸化性が失われる物質を溶液とし他の素材の表面に塗布するか、ポリマーなどに混合した組成物を薄膜またはフィルム、板状などに成形し、これにマスクパターンを密着させ、紫外光または可視光を照射することによって、光照射部分の酸化性を消失させ、ピロールを重合させなくするものである。

【0006】すなわち、非照射部分のみに導電性高分子であるポリピロールが生成することにより導電性のパターンが作製できる。しかし、この方法では導電性高分子パターンの導電性が銅などの金属に比べて低いため、発光ダイオードや液晶など低電流の電子回路には適用可能であるが、銅プリント基板のような金属電子回路にそのまま代替できないなど不十分な点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、光反応性酸化触媒を用いて作製した導電性高分子のパターンを用いて、工程の簡単な金属電気回路基板の製造プロセスと、特徴ある新規な電気回路基板を提供することにある。

【0008】本発明のもう一つの目的は、金属箔張積層板を基板として用いず、エッチング工程やレジストの除去工程を必要としない製造プロセスを提供することである。

【0009】本発明の更なる目的は、めっきスルーホールの作製も同時に行うプロセスを提供することである。

【0010】本発明の別な目的は、従来の印刷配線基板などの工程の短縮化、及び省資源省エネルギー化を図る製造プロセスを提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、光反応性触媒を用いて導電性高分子パターンを作製し、パターン化した導電性高分子の導電性を利用して、パターン上に金属電気めっきすることにより、短い簡単な工程で金属配線電気回路を製造するものであり、a)基板上に光反応性触媒含有層を作製する工程、b)該光反応性触媒含有層に導電性ポリマーの回路パターンを形成する工程、c)該回路パターン上に電気めっき液から金属膜を電気めっきする工程が採用される。またスルーホールなどのめっきも同時に行うことができる。

【0012】本発明において、光照射によりモノマーの酸化重合性が消失または減少する性質を持つ光反応性重合触媒は基板自体に予め含有させるほか、単独または他の物質の存在下で溶液とし素材表面に塗布した塗布膜としたり、マトリックスポリマー及びその他の物質を含む混合溶液をキャスト法、バーコート法などの膜作製法により得た複合膜あるいはフィルムとして使用される。この触媒を含む層に、マスク、ネガ、ポジ等を通して、紫外光などの光を照射し、画像を焼き付けた後、導電性高分

子のモノマー蒸気を接触させるか、モノマーを含む溶液中に浸漬すると、光の当たった部分にはモノマーが重合せず、光の遮られた部分にのみモノマーが重合し、導電性のパターンが形成される。この導電性高分子パターンの末端を銀ペーストなどで被覆し、銀ペースト部を電極と接続する。これを電解めっき液中に銀ペースト部の一部も液中になるように入れ、金属めっきすると電極に近い導電性高分子パターン部分から徐々に金属が析出し、次第に全体に成長していき、導電性高分子パターン上に金属回路が形成される。

【0013】本発明による回路形成によれば、塗布またはその他一般的な薄膜形成法により他の素材表面に光反応性重合触媒を含む層を施すことは容易なので、ポリマー、セラミック、金属、紙、布などあらゆる固体材料表面での適用が可能である。

【0014】本発明において使用する光反応性重合触媒としては、鉄、銅などの金属化合物が有効であり、特に好ましい化合物として、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)などの鉄(III)の化合物、塩化銅(II)、臭化銅(II)などの銅(II)の化合物が挙げられる。これらの金属化合物は混合して用いてもよい。マトリックスポリマーとしては、酸化剤との相溶性のあるポリマーはすべて使用できるが、とくにポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、エポキシ樹脂などが良好である。また、ゼラチン、セルロースなどの天然高分子も用いることができる。

【0015】本発明においてに使用されるモノマーとしてはピロール類、チオフェン類がある。たとえば、ピロール類としては非置換ピロール、N-置換ピロールあるいは環置換ピロールが例示される。また上述した5員環化合物同士または他の共重合性のモノマーと共重合させることもできる。これらモノマーの重合は、導電性高分子の導電率が、 $0.01\text{ S/cm}$ 程度以上あれば電気めっきできるので、とくに高導電化を図る必要はなく大気中室温で気相重合または溶液中で浸漬重合する方法で十分であり、設備等も簡略化できる。

【0016】本発明において上述の酸化剤は、単独では水、メタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼンなど炭化水素類などを始めとする溶液として塗布するかまたはマトリックスポリマーとともにマトリックスポリマーを溶解可能な各種溶媒の溶液から、キャスト法、バーコート法などの方法により複合膜として使用することができる。マトリックスポリマーとの複合化は他の一般的な膜作製法例えばマトリックスポリマーとの混練押し出し等により作製したフィルムや板などとして使用してもよい。

【0017】光照射は、太陽及び可視光及び紫外光またはこれらを含む光を発生する装置すべて使用することが

できる。金属電気めっきは、銅、ニッケル、クロムを始めとし、酸性浴で電気めっきできる金属はすべて適用できる。

【0018】

【作用】本発明のプロセスを実施する場合、導電性高分子の重合は、気相または溶液中における酸化剤含有部分との接触によっておこる。さらに、導電性高分子は導電性を持つため、金属イオン溶液に浸漬することによって電気めっきすることができる。この方法においてはスルーホールも同時に作製できるため電解めっき前の貴金属シードや無電解めっきも削除できる。

【0019】また、導電性高分子の導電率は、 $0.01\text{ S/cm}$ 程度以上あれば電気めっきできるので、とくに高導電化を図る必要はなく大気中室温で重合したもので十分であり、設備等も簡略化できる。実施例を以下に示したが、特にこれらに限定されるものではない。

【0020】

【実施例】実施例1

エポキシ樹脂組成物3部を、予め希釈剤10部に塩化鉄(III)六水塩を塩化鉄(III)としてエポキシ樹脂組成物との重量比で3:7となるように加え完全に溶解した溶液に混合し溶解した。この溶液をポリエステルフィルム表面にバーコート法によって塗布後、 $150^\circ\text{C}$ で20分間乾燥し厚さ $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜を作製した。得られた薄膜に、電気回路を構築したマスクパターンを重ね1mの距離から2KWハロゲンランプで30分間光照射した。光照射後、ピロールモノマーを下部に入れた密閉容器中に入れ $20^\circ\text{C}$ で1時間気相重合させるとマスク部分にだけ黒色のポリピロールが生成した。次に室温で1時間真空乾燥した後、メタノール中に浸漬し溶解性の鉄化合物を抽出除去後風乾した。4端子法で計った導電率は光照射部分が絶縁性なのに対しマスク部分は生成したポリピロールによって $0.2\text{ S/cm}$ の導電率を示した。このポリピロールパターン形成部分の一端を銀ペーストで被覆し、負電極と接続し硫酸銅-硫酸混合液中に銀ペースト部の一部も溶液中になるようにし、正電極に銅を用いて50mAの電流を流し電気めっきすると、電極に近い部分からポリピロールパターン上に銅が析出し、次第に全体に成長し、ポリピロールパターンに基づいた銅のパターンが形成された。

【0021】実施例2

ポリ酢酸ビニル2部を酢酸エチル20部に溶解し、この溶液に無水塩化鉄(III)を固形分中の重量比で30%となるように加え完全に溶解した。この溶液をポリエステルフィルム表面にバーコート法によって塗布し、 $70^\circ\text{C}$ で20分間乾燥し厚さ $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜を作製した。以下実施例1と同様に光照射し、密閉容器中で $20^\circ\text{C}$ で1時間ピロールを気相重合させると、光の遮られたマスクパターン部分にだけポリピロールが生成し、導電率 $0.4\text{ S/cm}$ のパターンが得られた。これを実施例



5

1と同様に電気めっきすることにより、銅のパターンを得た。

#### 【0022】実施例3

アクリルエマルジョン100部に塩化鉄(III)として重量比で30%となるように塩化鉄(III)六水塩を加え完全に溶解した溶液を調製した。以下実施例2と同様に操作し、-30℃、57時間の条件でピロールを気相重合させ後、メタノール中に浸漬し、残存鉄塩を抽出除去し風乾した。導電率は光照射部分が絶縁性なのに対しマスク部分は3.2 S/cmあった。これを実施例1と同様に電気めっきすることにより、銅のパターンを得た。

#### 【0023】実施例4

ポリメチルメタクリレート2部を酢酸エチル(又はメチルエチルケトン)20部に溶解し、この溶液に無水塩化鉄(III)を固形分中の重量比で30%となるように加え完全に溶解した。以下実施例2と同様に複合膜を作製し、マスクパターンを通して15分間光照射後、室温でピロールの5% n-ヘキサン溶液に15秒間浸漬すると、光の遮られたマスクパターン部分にだけポリピロールが生成し、導電率が0.07 S/cmのパターンが得られた。以下実施例1と同様に電気めっきすることにより、銅のパターンを得た。

#### 【0024】実施例5

ポリビニルアルコール10%水溶液に、固形分中の塩化銅(II)が重量比で30%となるように塩化銅(II)二水塩を加え完全に溶解した。以下実施例2と同様に操作し、ピロール気相重合条件20℃、30分でポリピロールパターンが形成された。ポリビニルアルコールを不溶化するため150℃で10分間加熱処理した後のポリピロールパターンの導電率は2.86 S/cmであった。このパターンを実施例1同様の条件で、電気めっきするとマスクパターンに基づく銅のパターンが得られた。

#### 【0025】実施例6

塩化鉄(III)の10%メタノール溶液をアセテートフィルムの表面に塗布し、室温暗所で風乾した後、実施例1と同様の条件で光照射し、ピロールを20℃、90分間気相重合させた。マスクパターンによるマスク部分は0.53 S/cmの導電率を示した。次に、実施例1と同様の条件で銅めっきすることによりアセテートフィ

6

ルムの表面に直接銅の電気回路を形成することができた。

#### 【0026】実施例7

実施例3においてピロールの気相重合を20℃、1時間の条件で行うと、導電率1.69 S/cmのポリピロールパターンが形成された。このポリピロールパターンの一端を銀ペーストで被覆し負電極と接続し、硫酸ニッケル-塩化ニッケル-ほう酸混合液中で正電極にニッケル板を用いて50 mAの電流を流し電気めっきしたところ、ポリピロールパターン上にニッケルが析出し、ニッケルの電気回路パターンが得られた。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明は、簡便な方法で、銅などの金属電気回路を基板上に製造する方法を提供するものであり、金属配線は必要な部分にだけ電気めっきにより金属回路を形成させることができるため、これまでのように銅箔などを接着した基板素材を必要としない。

【0028】また、図1の本発明に従う印刷回路基板製造プロセスの流れ図と、図2の従来の印刷回路基板製造プロセスの流れ図で対比されるように、銅箔の大部分を除去廃棄するエッチング工程やレジストの除去工程が省略でき、資源の大幅な節約となるばかりでなく、スルーホールめっきも同時にできるため、これまで別工程で行われたスルーホール無電解めっき工程も不要であり、高価なパラジウム触媒や無電解銅浴などを使用しなくて済むため廃水処理や有害物の処理などの問題も大幅に低減できる。すなわち、これまでの印刷配線基板等の複雑な製造方法と異なり、工程の短縮化、設備の合理化、資源の節約、省エネルギー化、無公害化を図ることができる。

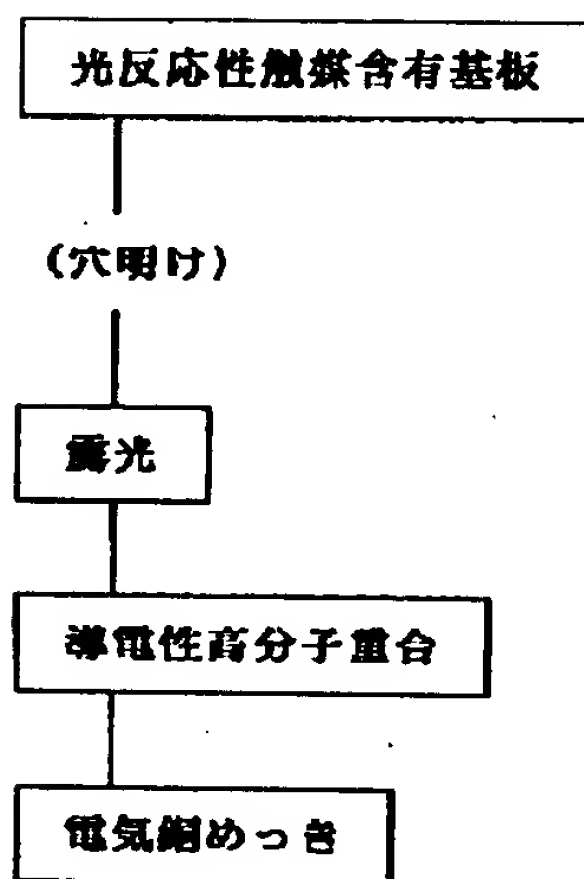
【0029】また、基板としてエポキシ積層板のみならず種々のポリマー、セラミック、金属、紙、布などを使用でき、これらの表面に金属回路を簡単に作製することができるため電子材料としての応用範囲が格段に広いという特長がある。

#### 【図面の簡単な説明】

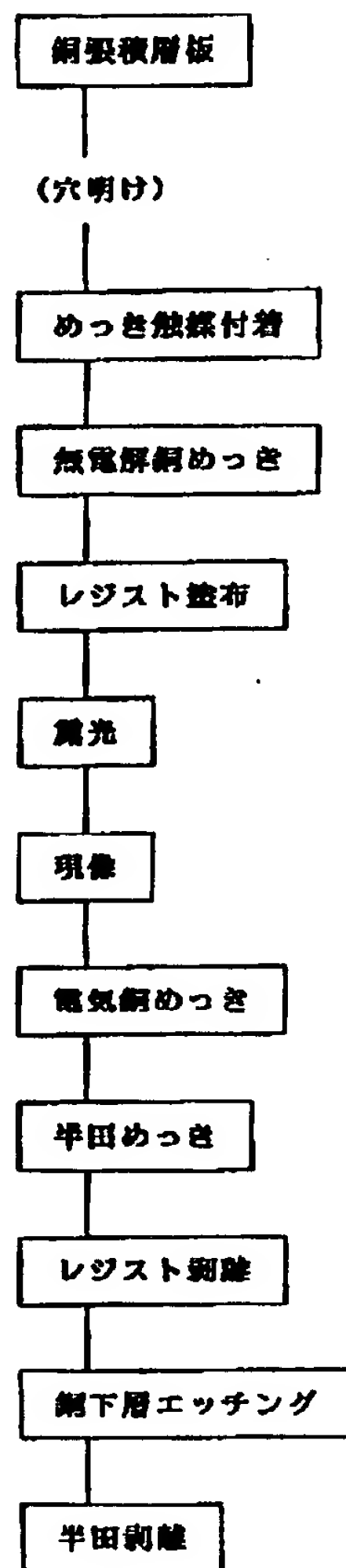
【図1】図1は本発明に従う印刷回路基板製造プロセスの流れ図である。

【図2】図2は従来技術の印刷回路基板製造プロセスの流れ図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 夏目 幸洋  
愛知県海部郡甚目寺町大字上萱津字深見24  
番地 アイカ工業株式会社内

(72)発明者 佐治 一良  
愛知県海部郡甚目寺町大字上萱津字深見24  
番地 アイカ工業株式会社内